1 / IB 0 0 / 0 0 8 6 8

2 8. 06. 00

REC'D 0 3 JUL 2000

MIPO PCT

PCT

日本国特許

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

出 願 年 月 日 Date of Application:

出 願 番 号 Application Number:

出 額 人 Applicant (s): 1999年 7月6日

平成11年特許顯第191638号

日本バイエルアグロケム株式会社

PRIORITY DOCUMENT

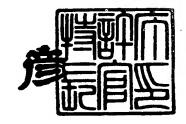
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 2月18日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office

近 藤 隆



特平11-191638

【書類名】

特許願

【整理番号】

9907002

【提出日】

平成11年 7月 6日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

A01N 43/78

A01N 29/02

A01N 31/02

A01N 41/10

C07D277/20

C07C321/24

C07C317/14

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県小山市花垣町2-8-24

【氏名】

渡辺 幸喜

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県小山市駅南町5-5-1

【氏名】

石川 幸一

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県小山市駅南町1-5-7

【氏名】

大津 悠一

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県河内郡南河内町緑6-14-4

【氏名】

渋谷 克彦

【発明者】

【住所又は居所】

北海道札幌市中央区宮の森2条4-1-24

【氏名】

阿部 剛久

【特許出願人】

【識別番号】

000232564

【氏名又は名称】 日本バイエルアグロケム株式会社

【代理人】

【識別番号】

100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】

100074217

【弁理士】

【氏名又は名称】 江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】

100103311

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田嶋 平吾

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

019666

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 殺センチュウ性トリフルオロブテン類

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】

$$X \longrightarrow S(0)_n \longrightarrow F$$

式中、

Xはハロゲン原子を示し、そして

nは0、1又は2を示す、

で表わされるトリフルオロブテン類。

【請求項2】 Xがフルオル、クロル又はブロムを示し、そしてnが0、1又は2を示す、

請求項1記載の化合物。

【請求項3】 Xがクロル又はブロムを示し、そして

nがO、1又は2を示す、

請求項1記載の化合物。

【請求項4】 請求項1記載のトリフルオロブテン類を有効成分として含有する殺センチュウ剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なトリフルオロブテン類及びその殺センチュウ剤としての利用に 関する。

[0002]

【従来の技術】

米国特許第3,513,172号明細書には、ある種のトリフルオロブテニル 化合物が殺センチュウ活性を有することが記載されており、また、特表昭63500037号公報には、ある種のポリハロアルケン化合物が殺センチュウ活性 を有することが記載されている。更に、WO95/24403パンフレットには 、4,4-ジフルオロブテニル化合物が殺センチュウ活性を有することが記載さ れている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題及びその解決手段】

本発明者等は、今回、下記式(I)で表わされるトリフルオロブテン類が優れた殺センチュウ活性を有することを見い出した。

[0004]

尤

[0005]

【化2】

$$X \xrightarrow{\mathbb{N}} \mathbb{S}(0)_{n} \xrightarrow{\mathbb{F}} \mathbb{F}$$
 (I)

式中、

Xはハロゲン原子を示し、そして

nは0、1又は2を示す。

[0006]

上記式(I)の化合物は、例えば、下記の製法 a)又は b)により合成することができる。

製法 a): nが0を示す場合

2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾールとハロゲン 化剤を反応させる方法。

製法b):nが1又は2を示す場合

式

[0007]

【化3】

$$X \longrightarrow S \longrightarrow F$$
 (Ia)

式中、Xは前記定義のとおりである、 で表わされる化合物を酸化する方法。

[0008]

本発明の式(I)の化合物は、強力な殺センチュウ活性を有しており、且つ各種作物に対して良好な親和性を現わす。

[0009]

本発明によれば、式(I)の化合物は、驚くべきことには、前記の公知文献に 記載の本発明の化合物に類似する化合物と比較し、極めて卓越した殺センチュウ 作用を現わす。

[0010]

本明細書において、「ハロゲン原子」は、フルオル、クロル、ブロム又はヨードを示し、好ましくはフルオル、クロル又はブロムを示し、特に好ましくはクロル又はブロムを示す。

[0011]

本発明の式(I)の化合物において、Xがフルオル、クロル又はブロムを示し、そしてnが0、1又は2を示す場合の化合物を好適なものとして挙げることができる。中でも、Xがクロル又はブロムを示し、そしてnが0、1又は2を示す場合の式(I)の化合物が特に好適である。

[0012]

本発明の式(I)の化合物を製造するための製法 a)は、ハロゲン化剤として、例えばN-クロロスクシンイミドを用いる場合、下記の反応式で表わすことができる。

[0013]

【化4】

また、本発明の式(I)の化合物を製造するための製法 b)は、原料として、例えば5-クロロ-2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾールを用い、そして酸化剤としてm-クロロ過安息香酸を用いる場合、下記の反応式で表わすことができる。

[0014]

【化5】

前記製法 a) において、原料である2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブ テニルチオ)チアゾールは、特表昭63-500037号公報(=WO86/0 7590パンフレット)に記載されている既知の化合物である。

[0015]

また、製法 a) で用いられるハロゲン化剤としては、有機化学の分野で通常用いられるものを挙げることができ、例えば、スルフリルクロライド、Nークロロスクシンイミド、Nーブロモスクシンイミド、トリクロロイソシアヌル酸、フッ化カリウム、塩素酸ナトリウム、五塩化リン、塩化チタン(IV)、塩素ガス、臭素、ヨウ素等を例示することができる。

[0016]

前記製法 b) において、原料である式(I a) の化合物は、本発明の式(I) の化合物においてnが0を示す場合の化合物に相当し、前記製法 a) に従って合成することができる。

[0017]

製法 b) において上記式(I a) の化合物の酸化のために用いられる酸化剤としては、有機化学の分野で通常用いられるものを挙げることができ、例えば、過酸化水素水、m-クロロ過安息香酸、過酢酸、過安息香酸、マグネシウムモノペルオキシフタル酸、パーオキシモノ硫酸カリウム、二酸化マンガン、過マンガン酸カリウム、四酢酸鉛、ヒドロキシパーオキシド等を例示することができる。

[0018]

上記製法a)の反応は、適当な希釈剤の存在下に実施することができ、その際に使用しうる希釈剤の例としては、水;脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類(場合によっては塩素化されてもよい)、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、クロルベンゼン等;エーテル類、例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジーisoープロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン等;ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等;酸アミド類、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン等;スルホン、スルホキシド類、例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン等をあげることができる。

[0019]

製法 a) の反応は、実質的に広い温度範囲内において実施することができるが、一般には、約0~約200℃、好ましくは、約20~約150℃の範囲内の温度が適当である。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下または減圧下で実施することもできる。

[0020]

製法 a)を実施するにあたって、例えば、2-(3,4,4-)リフルオロー3-ブテニルチオ)チアゾール1モルに対し、 $1\sim1$. 2モルのN-クロロスク

シンイミドを、希釈剤、例えば、四塩化炭素中で加熱還流下に反応させることにより、目的化合物(nが0を示す場合の式(I)の化合物)を得ることができる

[0021]

他方、上記製法b)の反応は、適当な希釈剤の存在下に実施することができ、その際に使用しうる希釈剤の例としては、水;脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類(場合によっては塩素化されてもよい)、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、クロルベンゼン等;エーテル類、例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジーisoープロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン等;ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルーisoープロピルケトン、メチルーisoープチルケトン等;ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等;アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、isoープロパノール、ブタノール、エチレングリコール等;エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸アミル等;酸アミド類、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン等;スルホン、スルホキシド類、例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン等;カルボン酸類、例えば、ギ酸、酢酸類等をあげることができる。

[0022]

製法 b) の反応は、実質的に広い温度範囲内において実施することができるが、一般には、約0~約150℃、好ましくは、約0~約120℃の範囲内の温度が適当である。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下または減圧下で実施することもできる。

[0023]

製法 b) を実施するにあたって、例えば、式(Ia)の化合物1モルに対し、 1~2モルのm-クロロ過安息香酸を、希釈剤、例えば、メチレンクロライド中 で氷冷下に反応させることにより、目的化合物(nが1を示す場合の式(I)の 化合物)を得ることができる。

[0024]

本発明の式(I)の化合物は、センチュウ類に対し強力な防除作用を現わす。 従って、それらは殺センチュウ剤として有効に使用することができる。そして、 本発明の式(I)の化合物は、作物に対して薬害を与えることがなく、有害セン チュウ類に対して的確な防除効果を発揮することができる。

[0025]

本発明の式(I)の活性化合物を適用しうるセンチュウ類の例としては、例えば、ネグサレセンチュウ類 (Pratylenchus spp.)、ジャガイモシストセンチュウ (Globodera rostochiensis Wollenweber)、ダイズシストセンチュウ (Het erodera glycines Ichinohe)、ネコブセンチュウ類 (Meloidogyne spp.)、イネシンガレセンチュウ (Aphelenchoides basseyi Christie)、マツノザイセンチュウ (Bursaphelenchus Xylophilus)などが挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。

[0026]

本発明の活性化合物は、それらの商業上有用な製剤の形態又はそれらの製剤から調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤、殺力ビ剤などとの混合剤として存在することもできる。ここで、殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、クロロニコチニル系薬剤、微生物が生産する殺虫性物質等を挙げることができる。

[0027]

更に、本発明の活性化合物は、共力剤との混合剤としても存在することができ、かかる製剤及び使用形態は、商業上有用なものとして挙げることができる。該 共力剤はそれ自体活性である必要はなく、活性化合物の作用を増幅するような化 合物である。

[0028]

本発明の活性化合物の商業上有用な製剤又は使用形態における含有量は、広い 範囲内で変えることができる。本発明の式(I)の活性化合物の使用上の濃度は 、一般に0.00001~100重量%、好ましくは0.0001~1重量% の範囲内とすることができる。

[0029]

本発明の活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。その形態としては、例えば、液剤、エマルジョン、水和剤、顆粒状水和剤、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、活性化合物浸潤ー天然及び合成物、マイクロカプセル、くん 蒸剤等を挙げることができる。

[0030]

これらの製剤は、それ自体既知の方法で製造することができ、例えば、活性化合物を、展開剤、即ち、液体状、液化ガス状又は固体状の希釈剤又は担体、並びに場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び/又は分散剤及び/又は泡沫形成剤と混合することによって製造することができる。展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒を補助溶媒として使用することができる。

[0031]

液体状の希釈剤又は担体としては、例えば、芳香族炭化水素類(例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類(例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等)、脂肪族炭化水素類 [例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類(例えば鉱油留分等)]、アルコール類(例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、強極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等)、水等を挙げることができる。

[0032]

被化ガス状の希釈剤又は担体は、常温常圧でガスある物質を液化したものであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤等を挙げることができる。

[0033]

固体状の希釈剤としては、例えば、土壌天然鉱物(例えば、カオリン、クレー、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト、珪藻土等)、 粉砕合成鉱物(例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等)などを挙げるこ とができる。

[0034]

粒剤のための固体状担体としては、例えば、粉砕且つ分別された岩石(例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等)、無機及び有機物粉の合成粒、有機物質(例えば、おがくず、ココやしの実から、とうもろこしの穂軸、タバコの茎等)の細粒体等を挙げることができる。

[0035]

乳化剤及び/又は泡沫剤としては、例えば、非イオン及び陰イオン乳化剤 [例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル (例えば、アルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリールスルホン酸塩等)]、アルブミン加水分解生成物等を挙げることができる。

[0036]

分散剤には、例えば、リグニンサルファイト廃液、メチルセルロース等が包含 される。

[0037]

固着剤も製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができ、使用しうる固着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、天然及び合成ポリマー(例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート等)などを挙げることができる。

[0038]

着色剤を使用することもでき、その着色剤としては、例えば、無機顔料(例えば、酸化鉄、酸化チタン、プルシアンブルー等)、アリザリン染科、アゾ染科又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛などの金属の塩のような微量要素を挙げることができる。

[0039]

該製剤は、一般には、前記活性成分を0.1~95重量%、好ましくは0.5~ 90重量%の範囲内で含有することができる。 [0040]

次に、本発明の化合物の製造及び用途を下記の実施例により、さらに具体的に 説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。なお、「部」は 特にことわらない限り「重量部」である。

[0041]

【実施例】

合成例1

[0042]

【化6】

2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾール(6.75 g、 $30\,\mathrm{mM}$)を四塩化炭素($60\,\mathrm{m}\,1$)に溶解し、この溶液にN-クロロスクシンイミド($4.8\,\mathrm{g}$)を加え、 $18\,\mathrm{時間加熱還流する。放冷後、濾過し、溶媒を留去する。濃縮物をカラムクロマトグラフィー(溶出液:<math>n+$ ン/酢酸エチル=90/10)で精製すると、淡黄色の液体である目的の5-クロロ-2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾールが得られる。

 n_{D}^{20} 1. 5326

[0043]

合成例2

[0044]

【化7】

$$C1 \xrightarrow{N} 0 \xrightarrow{F} F$$
(No. 2)

5-クロロ-2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾール (2.07g、8mM)をクロロホルム(<math>40m1)に溶解し、氷冷下(4 \mathbb{C} 以下)でm-クロロ過安息香酸(<math>1.38g)を添加し、更に8 時間 4 \mathbb{C} 以下で

撹拌する。

[0045]

この溶液に10%チオ硫酸ナトリウムを加え、分配し、クロロホルム層を5%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥する。溶媒を留去し、濃縮後カラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=90/10)で精製すると、淡黄色の液体である目的の5-クロロー2-(3,4,4-トリフルオロー3-ブテニルスルフィニル)チアゾール(1.5g)が得られる。

合成例3

[0047]

【化8】

5-クロロ-2-(3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾール(2.60g、10mM)と酢酸(28g)の溶液に、31%過酸化水素水(3.29g)を加え、55~60℃で6時間撹拌する。5℃に冷却し、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH6に調整し、水で希釈後、クロロホルム(25m1)で3回抽出する。

[0048]

クロロホルム層を水、10%チオ硫酸ナトリウム、水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を留去し、濃縮物をカラムクロマトグラフィー(溶出液: (3, 4, 4) で精製すると、淡黄色の液体である目的の(3, 4, 4) が得られる。

[0049]

合成参考例

[0050]

【化9】

$$rac{1}{\sqrt{s}}$$

2-メルカプトチアゾール(5.18g)、炭酸カリウム(6.72g)、及び4-ブロモー1,1,2-トリフルオロブテンー1(9.21g)をアルゴンガス存在下にアセトニトリル(60ml)中で6時間加熱還流する。放冷後、濾過し、溶媒を留去する。残渣をジクロロメタンに溶解し、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄する。無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、カラムクロマトグラフィー(溶出液:ジクロロメタン)で精製すると、淡黄色の液体である2-(3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニルチオ)チアゾール(8.6g)が得られる。

 n_{D}^{20} 1. 5200

[0051]

試験例1:ネコブセンチュウに対する試験(土壌ポット試験)

供試薬剤の調製:

活性化合物1部を軽石99部に含浸させ微粒剤とする。

試験方法:

上記のようにして調製した供試薬剤を、サツマイモネコブセンチュウの汚染土 壌に10ppmの薬量になるように加え、均一に撹拌混合して1/5000アールのポットに充填した。それにトマト(品種:栗原)の種子を1ポットあたり約 20粒播種し、温室内で栽培し、4週間後に根をそこなわないように抜き取り、 以下の如くして根瘤指数及び防除効果を求めた。

被害度0:瘤をつくらない(完全な防除)

1:わずかに瘤をつくる

2:中程度に瘤をつくる

3:強度に瘤をつくる

4:最強度に瘤をつくる (無処理に相当する)

[0052]

【数1】

根瘤指数=
$$\frac{\Sigma(被害度 \times 固体数)}{$$
全調査固体数 $\times 4$ $\times 100$

なお、防除評価は防除効果の値に従い、下記の基準で行なった。

[0053]

a:防除効果 100~71%

b:防除効果 70~50%

c:防除効果 50%未満

d:防除効果 0%

その結果を下記第1表に示す。

[0054]

【表1】

第1表

化合物 No.	有効成分濃度 (ppm)	防除評価
1	10	а
2	10	à
3	10	а

製剤例1(粒剤)

本発明化合物(No.1)10部、ベントナイト(モンモリロナイト)30部、タルク(滑石)58部及びリグニンスルホン酸塩2部の混合物に、水25部を

特平11-191638

加え、良く捏化し、押し出し式造粒機により10~40メッシュの粒状として、 40~50℃で乾燥して粒剤とする。

製剤例2(粒剤)

0. 2~2mmに粒径分布を有する粘土鉱物粒95部を回転混合機に入れ、回転下、液体希釈剤とともに本発明化合物(No. 2)5部を噴霧し均等にしめらせた後、40~50℃で乾燥して粒剤とする。

製剤例3(乳剤)

本発明化合物(No. 3) 30部、キシレン55部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル8部及びアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム7部を混合撹拌して乳剤とする。

製剤例4 (水和剤)

本発明化合物(No. 1) 15部、ホワイトカーボン(含水無晶形酸化ケイ素 微粉末)と粉末クレーとの混合物(1:5)80部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部及びアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物3部を粉砕混合し、水和剤とする。

[0055]

【発明の効果】

本発明の新規な殺センチュウ性トリフルオロブテン類は、実施例に示したとおり、一般的製法により容易に合成することができ、殺センチュウ剤として有用な作用を発現する。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 高い殺センチュウ活性を有し、且つ作物に対して薬害を示さない新規なトリフルオロブテニル類を提供する。

【解決手段】 式

【化1】

$$\mathsf{S}_{\mathsf{S}(0)_{\mathsf{n}}} \overset{\mathsf{F}}{\longleftarrow} \mathsf{F}_{\mathsf{F}}$$

式中、

Xはハロゲン原子を示し、そして

nは0、1又は2を示す、

で表わされるトリフルオロブテン類、及びその殺センチュウ剤としての利用。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号

平成11年 特許願 第191638号

受付番号

59900646950

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成11年 7月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000232564

【住所又は居所】

東京都港区高輪4丁目10番8号

【氏名又は名称】

日本バイエルアグロケム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100060782

【住所又は居所】

東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内

【氏名又は名称】

小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】

100074217

【住所又は居所】

東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内

小田島特許事務所

【氏名又は名称】

江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】

100103311

【住所又は居所】

東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会

館

【氏名又は名称】

小田嶋 平吾

出願人履歴情報

識別番号

[000232564]

1. 変更年月日 1993年 9月 8日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区高輪4丁目10番8号 氏 名 日本バイエルアグロケム株式会社